



**SEMIPERMEABLE MEMBRANE AND ITS PRODUCTION****Publication number:** JP53026777 (A)**Publication date:** 1978-03-13**Inventor(s):** MURAKAMI KISHIYOU; SHIRANE HIROMI**Applicant(s):** SUMITOMO CHEMICAL CO**Classification:****- international:** *C08J9/28; B01D71/40; B01D71/52; C08J9/00; B01D71/00; (IPC1-7): B01D13/00; B01D31/00***- European:****Application number:** JP19760102102 19760825**Priority number(s):** JP19760102102 19760825**Also published as:** JP56034329 (B) JP1089353 (C)**Abstract of JP 53026777 (A)**

**PURPOSE:** To produce the semipermeable membrane, having continuous hole of uniform diameter in polymer and also, having superior graduation capacity of molecular weight, strength, heat-resisting property and chemical resistance, by polymerizing monomer under the existence of monomer solvent (serve both as precipitant of polymer).

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

## 公開特許公報

昭53-26777

⑮Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 01 D 13/00  
B 01 D 31/00

識別記号  
1 0 2

⑯日本分類 庁内整理番号  
13(7) D 4 7433-4A  
13(7) D 42 7433-4A

⑰公開 昭和53年(1978) 3月13日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱半透膜およびその製造法

⑲発明者 白根弘美

枚方市香里ヶ丘8-30

⑳特 願 昭51-102102

㉑出 願 人 住友化学工業株式会社

㉒出 願 昭51(1976) 8月25日

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉓発明者 村上喜昭

㉔代理人 弁理士 木村勝哉 外1名

高槻市牧田町1319

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半透膜およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) モノエチレン系不飽和単量体あるいは非共役関係にある複数個のエチレン系不飽和基を含有する単量体とモノエチレン系不飽和単量体との混合物を、これら単量体の溶剤として作用し、かつこれら単量体から生成する重合体を膨潤させない沈剤の存在下で重合させて得られる多孔性重合体からなる半透膜。

(2) モノエチレン系不飽和単量体あるいは非共役関係にある複数個のエチレン系不飽和基を含有する単量体とモノエチレン系不飽和単量体との混合物を、これら単量体の溶剤として作用し、かつこれら単量体から生成する重合体を膨潤させない沈剤の存在下で膜状で重合させて半透膜を製造する方法。

(3) 可視あるいは紫外線を光増感剤を添加した重合系に照射して重合させる特許請求の範囲

## 第2項記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は分別に使用される半透膜の製造に関するものである。

半透膜はタンパク、ウイルス、バクテリアあるいはコロイド粒子を透過分離するのに食品工業、医薬品工業、電子工業あるいは公害防止等広範囲を分野で利用されている。

これ迄用いられて来たのはアセチルセルロース系の膜が主であるが、セルロース膜は耐薬品性、耐熱性、耐加水分解性が低く微生物によっても分解を受けやすいという欠点がある。かかる欠点を克服するため芳香族ポリアミド、アクリルニトリル塩化ビニル共重合体、ポリエチレンテフトラートその他各種の合成膜の製造が試みられている。

合成膜の主なる製法はレーブ、スリラジアンがアセチルセルロース膜の製法で行った様に高分子を溶剤に溶かしソルのゲルへの転化プロセスを利用したものか、高分子と高分子の非溶剤

/911

で抽出可能なものを両者の溶剤に溶かしした後、溶剤を揮発させ乾燥した後抽出を行うことによつて多孔性となしている。かかる方法で作つた膜は孔の性質性に劣り分子量面絶のすぐれた膜を得るのは困難であり、又高分子溶液を作る必要があるため強度向上、耐薬品性、耐熱性向上のため有効な手段である架橋膜の製造が困難であった。

架橋膜を得る方法としては米国特許 3880763 にモノエチレン系不飽和単量体と複数個のエチレン系不飽和単量体の混合物を単量体及び重合体に対する溶剤中で重合することによつて膜を作る方法が記載されているが、孔の形成が良溶媒の除去に基づくものであり、透過性、分子量面効果にすぐれた膜を得るのは困難である。

本発明者らは単量体を単量体の溶剤であり重合体の溶媒剤の存在下で単量体を重合させることによつて重合体中に均一な孔径の連続孔が得られることを見いだした。本発明はかかる知見を基にして分子量面絶、強度、耐熱性、耐薬

品性にすぐれた半透膜およびその製造方法を提供するものである。

本発明は、モノエチレン系不飽和単量体あるいは非共役関係にある複数個のエチレン系不飽和基を含有する単量体とモノエチレン系不飽和単量体との混合物を、これら単量体の溶剤として作用し、かつこれら単量体から生成する重合体を影響させない溶媒剤の存在下で重合させて得られる多孔性重合体からなる半透膜、および該モノマーを環状で重合させて半透膜を製造する方法である。

本発明における適当なモノエチレン系不飽和単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸3-メチルブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ノ、4-ブタンジオール、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピ

ル及び上記アクリル酸エステルに対応するメタクリル酸エステルなどのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド-メチルエーテル、N-メチロールメタクリルアミド-メチルエーテル及びN-メチロールメタクリルアミド-メチルエーテルなどのアクリル酸アミド及びメタクリル酸アミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルホープテレート、ビニルラウレート、ビニルステアレートなどの脂肪酸カルボン酸のビニルエステル；ビニルイソブチルエーテル、ビニルノ-オクチルエーテルなどのアルコールのビニルエーテル；N-ビニルカプロラクタム、N-メチルカルバミン酸エステルなどのN-ビニル化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン化合物；ステレン、α-メチルステレン、クロルメチルステレン、ビニルナフ

タリンなどのアリールビニル及びアリールビニリデン化合物；アクリロニトリルなどのビニルニトリル、シアノビニリデン化合物；ビニルピリジン、2-メチルピリジン、2-ビニルピリジンなどの塩基複素環式化合物を有するビニル、ビニリデン化合物のごときものであり、これらは1種または2種以上を併用して使用することができる。

非共役関係にある複数個の不飽和基を有する適当な単量体とは、ジビニルベンゼン、ジビニルピリジン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、フタル酸ジアル、ジアクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸エチレングリコール、トリメタクリル酸トリメチロールパン、アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、テトラアクリル酸エリスリトール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレン

く、これ以下で十分な透過量を得られる浸透剤と混合物／に對し、0.1から1.0の範囲が望ましい。電媒体にあるいは電媒体に對する比率は、電媒体あるいは電媒体の上である強連のにもういふこととなる。浸透剤の向が強く、孔徑の性質が濃くなる。5.0以下が望ましい。2.5以下である孔徑が大なる模を含む電媒体の割合は2.5以上5.0以下浸透剤としての浸透剤のエチレン系不飽和基いた光重合方法が望ましい。

重合が可能であるといふ点で可視、紫外線を用合、放射線重合などの重合方法が可能である。重合に於いては、低張力でも短時間で重合可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

重合が可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。重合に於いては、低張力でも短時間で重合可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

重合が可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。重合に於いては、低張力でも短時間で重合可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

重合が可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。重合に於いては、低張力でも短時間で重合可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

重合が可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。重合に於いては、低張力でも短時間で重合可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

重合が可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。重合に於いては、低張力でも短時間で重合可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

重合が可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。重合に於いては、低張力でも短時間で重合可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

重合が可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。重合に於いては、低張力でも短時間で重合可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

重合が可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。重合に於いては、低張力でも短時間で重合可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

重合が可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。重合に於いては、低張力でも短時間で重合可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

重合が可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。重合に於いては、低張力でも短時間で重合可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

重合が可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。重合に於いては、低張力でも短時間で重合可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

重合が可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。重合に於いては、低張力でも短時間で重合可能であるといふ点で可視、紫外線を用いた光重合方法が望ましい。

ものである。

#### 実施例 1

アクリルニトリル 2.4g、2-ハイドロキシエチルメタクリレート 0.8g、ジエチレングリコールジメタクリレート 0.8g の溶液に沈殿剤としてジメチルスルホキシド 0.4g、トルエン 2.6g を加え、反応開始剤としてベンゾフェノン を 0.04g 加えた。0.15mm のスペーサーをはさんだガラス板の間に上記混合溶液を注入し、30 分間紫外線照射を行った。

重合後膜をとりだし水中乾燥によって沈殿剤を除去した。

得られた膜の厚み 0.1mm、 $10 \text{ kg/cm}^2$  のもとでの水透過性 1500 gpd、バブリングポイント / 5 気圧であった。

得られた膜を通常実験室にて使用される連続水限外透過装置（有効膜面積 /  $3 \text{ cm}^2$ ）に装置して限外透過性のテストをおこなった。実験条件とテスト結果は次の通りであった。

条件 圧力  $2 \text{ kg/cm}^2$ 、液温  $25^\circ \text{C}$ 、溶質濃度

いずれも 0.1 重量%、送水速度 270 cc/min

#### 実験結果

物質名	分子量	排除率 (%)
牛血清アルブミン	47,000	100
ペプシン	35,000	100
トリプシン	20,000	52
バクタラン	1,500	9
ブロム・クレゾール・グリーン	690	0

#### 実施例 2

2-ハイドロキシエチルメタクリレート 3.2g、ジエチレングリコール 0.8g の溶液に沈殿剤としてジオキサン 1.7g、ヘプタン 0.3g を加え反応開始剤としてベンゾフェノン 0.04g を加えた。0.15mm のスペーサーをはさんだガラス板の間に上記混合溶液を注入し 30 分間紫外線照射を行った。

重合後膜をとりだし、水中乾燥によって沈殿剤を除去した。

得られた膜の厚みは 0.15mm、圧力  $10 \text{ kg/cm}^2$  のもとでの水透過性 1000 gpd、バブリングポイント / 5 気圧であった。